



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Ciencias Físicas

Escuela Profesional de Física

**Estudio de la conductividad de películas delgadas de
cobre (CU) mediante electrodeposición**

MONOGRAFÍA TÉCNICA

Para optar el Título Profesional de Licenciada en Física

AUTOR

Janet Rossana CORDERO URETA

ASESOR

Gilberto YACTAYO YACTAYO

Lima, Perú

2018



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Cordero, J. (2018). *Estudio de la conductividad de películas delgadas de cobre (CU) mediante electrodeposición*. [Monografía Técnica de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Escuela Profesional de Física]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.



Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE MONOGRAFÍA TÉCNICA PARA OPTAR EL
TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA

Siendo las 11:00 horas del miércoles 30 de mayo de 2018, en el Salón de Grados de la Facultad de Ciencias Físicas (Auditorio 109), bajo la Presidencia del Mg. Lucas Alvarado Pinedo (Presidente), Lic. Raúl Reyes Vega (Miembro), y el Lic. Gilberto Yactayo Yactayo (Asesor), se dio inicio a la Sesión Pública de Sustentación de Monografía Técnica para la Licenciatura en Física, mediante la Modalidad M3 – Por Suficiencia Profesional, de la Bachiller:

JANET ROSSANA CORDERO URETA

Dando lectura al Resumen del Expediente, el Presidente del Jurado, invitó a la Bachiller Janet Rossana Cordero Ureta a realizar una exposición del Trabajo de Monografía Técnica titulada: "Estudio de la conductividad de películas de cobre (Cu) mediante electrodeposición".

Concluida la exposición de la candidata y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el Presidente, invitó a la Bachiller y al público a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión, para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado. Asimismo, se verificó que el promedio obtenido por la bachiller en el VIII Ciclo de Actualización Profesional es de CATORCE (14).

Al término de la deliberación del Jurado el Mg. Lucas Alvarado Pinedo, invitó a la candidata y al público a pasar a la Sala de Sesión, para dar lectura al resultado de la deliberación. Ha obtenido la calificación de:

14

NOTA DEL VIII CAP

17

NOTA DE LA SUSTENTACIÓN
DE LA MONOGRAFÍA

16

PROMEDIO

Finalmente, el Presidente del Jurado, propone al Consejo de la Facultad que se le declare Licenciada en Física a la Bachiller Janet Rossana Cordero Ureta En virtud de haber obtenido un promedio de..... Dieciséis (16). Según el artículo 46° del Reglamento de Grados y Títulos de la Facultad de Ciencias Físicas. Siendo las 11:45....Horas, se levanta la Sesión.

Mg. Lucas Alvarado Pinedo
PRESIDENTE

Lic. Raúl Reyes Vega
MIEMBRO

Lic. Gilberto Yactayo Yactayo
ASESOR

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la fuerza y la luz necesaria para cumplir mis sueños.
A mis padres porque han creído en mí, por su apoyo incondicional, por ser mis ángeles estos últimos años, porque sé que desde el cielo tu abrazo es mi abrigo y me cuidan de todo mal, gracias por caminar a mi lado.

A mi hermana Marisol por todo los consejos recibidos y motivarme a seguir adelante.

A Jorge Oscar por acompañarme día a día en la creación de este proyecto, por motivarme a sacar lo mejor que hay en mí.

A mi asesor Lic. Gilberto Yactayo Yactayo por su apoyo, paciencia y su disponibilidad que fueron fundamental en el desarrollo de este proyecto.

Índice

Resumen	5
Introducción	6
 Cap. 1. – PELÍCULAS DELGADAS	 7
1.1 Recubrimiento y aplicaciones de películas delgadas	8
1.1.1 Aplicaciones	9
 Cap. 2. – PROPIEDAD ELÉCTRICA DE UN METAL	 12
2.1 Teorías de electrones en metales	12
2.2.1 Modelo de Drude	12
2.2 Conductividad eléctrica	13
2.3 Teoría de bandas de conductividad: metales, Semiconductores y aislantes (modelo de bandas)	15
 Cap. 3. – EL COBRE Y SU ESTRUCTURA CRISTALINA	 17
3.1- Teoría de enlace químicos en sólidos	17
3.1.1 Tipos de enlace y tipos de sólidos	18
3.1.2 Relación entre el enlace, la estructura y las propiedades	18
3.1.3 Enlace de cobre	19
3.2 Composición de un metal	19
3.3 La estructura cristalina de cada material	20
3.3.1 Cristales metálicos	22
3.3.2 Estructura cristalina del cobre	23
3.3.3 Empaquetamiento compacto de los metales	24
 Cap. 4. – DEPOSICIÓN DE PELICULAS DELGADAS	 26
4.1 Principio de la electroquímica	26
4.2 El proceso de la electrodeposición de un metal	27
4.3 Definición de algunos términos empleados en el proceso de electrodeposición	28
4.4 Etapas en el proceso de la electrodeposición de un metal	29

4.4.1 Migración del ion	30
4.4.2 Absorción del ion y electronación	30
4.4.3 Difusión o deshidratación del ad-ion	31
4.4.4 Descarga del ion	31
4.4.5 Electrocrystalización	31
Cap. 5. – TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN	33
5.1 Caracterización eléctrica	33
5.1.1 Método de las cuatro puntas	33
5.1.1.a Medición colineal	33
5.1.2 Técnica de Van Der Pauw	34
5.1.2.a Geometría de la muestra	39
5.2 Características estructurales (Difracción de rayo x)	40
5.3 Microscopia electrónica de barrido	42
Cap. 6. – TECNICAS DE DEPOSICION	44
6.1 Técnicas de películas delgadas	44
6.1.1 La técnica en fase a vapor	45
6.1.1.a Técnica física (PVD)	45
6.1.1.b Técnica química (CVD)	46
Cap. 7. – CONCLUSIONES	48
Cap. 8. – REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	52

RESUMEN

Las películas delgadas se vienen estudiando con más frecuencia a consecuencia que cada vez se obtienen mejores materiales que se utilizan en la fabricación de celdas solares, protectores de pantalla, sensores de alta resolución, celdas de energía y otros nuevos inventos que ayudan a preservar el medio ambiente. El transporte de electrones mediante los materiales ha sido siempre el desafío de la humanidad y las películas delgadas son una solución a este desafío, la conductividad es una propiedad intrínseca de cada material.

La medida de la conductividad en materiales como la deposición de películas delgadas se puede hacer mediante la técnica de las cuatro puntas utilizando como fuente de alimentación un sistema de corriente directa que se coloca en los extremos de la muestra obteniéndose la medida de la conductividad que va a ser característica para cada material, este tipo de medidas la hacemos a temperatura ambiente.

El sistema de medida implementado nos permite ver en forma práctica y rápida el comportamiento de las películas delgadas midiendo la conductividad vs la temperatura el cual nos muestra la curva característica de un conductor, semiconductor.

En las películas delgadas el fenómeno de anisotropía se debe al ordenamiento espacial de los átomos en la red cristalina y afecta las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas de las películas.

En cuanto a las propiedades eléctricas, un aspecto interesante de la conductividad es su dependencia con la dirección de la corriente eléctrica en los monocristales de metales no cúbicos.

En los materiales conductores como el cobre se tiene resistividad de $1.68 \times 10^{-8} \Omega\text{-m}$ a 20°C y no ofrece mucha resistencia al paso de la corriente lo mismo ocurre con el aluminio, pero con una cualidad que a bajas temperaturas adquiere la propiedad superconductora.

INTRODUCCIÓN

La conductividad eléctrica es la medida de la capacidad de un material o sustancia para dejar pasar la corriente eléctrica a través de él. [11] La conductividad depende de la estructura atómica y molecular del material.

Los metales son buenos conductores porque tienen una estructura con muchos electrones con vínculos débiles, y esto permite su movimiento. [11] La conductividad también depende de otros factores físicos del propio material, y de la temperatura. En los metales existe electrones cuasi-libres que se pueden mover muy libremente por todo el volumen.

La técnica usada para la caracterización de película delgada de cobre es el de electrodeposición. Es un tratamiento electroquímico donde se apegan los cationes metálico contenidos en una solución acuosa para ser sedimentados sobre un objeto conductor creando una capa. [1, 2] El tratamiento utiliza una corriente eléctrica para reducir sobre la extensión del cátodo los cationes contenidos en una solución acuosa. Al ser reducidos los cationes precipitan sobre la extensión creando una película fina. [3] El espesor dependerá de varios factores la electrodeposición se emplea principalmente para adjudicar una capa con una propiedad ansiada a una superficie que de otro modo escasea de esa propiedad como resistencia a la abrasión y al desgaste, protección frente a la corrosión, cualidades estéticas y otros. [3, 4] Las películas delgadas son materiales susceptibles a las temperaturas y a su composición esto hace que la resistividad eléctrica sea de gran importancia.

Estas películas delgadas nanoestructuradas se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (MEB) y método de las cuatro puntas para estudiar la cristalinidad y el tamaño y la deformación promedio del dominio, la morfología estructural, el análisis composicional y las propiedades eléctricas como la resistividad de Las películas.

CAPITULO 1

Películas delgadas

Los materiales tienen propiedades características que nosotros lo relacionamos con la unidad de volumen, pero las propiedades que estudiaremos son independientes de la cantidad de volumen del material. Esto cumple siempre que las dimensiones del material estén dentro de los límites macroscópicos. [1]

Sin embargo, esto deja de ser cierto en el momento que una de las dimensiones del material se hace pequeña y que al aumentar considerablemente la relación superficie y volumen del material cambian respecto a las del material masivo. Esto cambia cuando se reducen a la vez las otras dos dimensiones.

Las partículas de dimensiones muy reducidas inmersas en una matriz de otro material son las películas delgadas que muestran desviaciones importantes en su comportamiento cuando se les compara con el material masivo.

Las películas delgadas se originan en la naturaleza de enlace de las capas delgadas, en la microestructura, morfología de las capas que está relacionada con la técnica de producción. [2]

Tenemos que en el volumen de un cristal o un material amorfo, los átomos están sujetos a fuerzas de enlace en todas las direcciones, que provienen de los átomos próximos. Esto sucede en los átomos de superficie.

Hay una simetría en la direccional de las fuerzas de enlace la que hace que los estados de energía de los átomos de la superficie son diferentes con respecto a los átomos del interior. Por esta razón las propiedades físicas – químicas de los átomos de la superficie son diferentes. También tiene que ver con su microestructura y morfología del material que compone la película delgada.

El crecimiento de una capa delgada impide que se alcance un equilibrio en los átomos que llegan a la superficie durante la etapa de formación. [1,2]

En una película delgada el número de defectos que se presenta excede hasta en cinco órdenes de magnitud del material por métodos convencionales. Los efectos de la superficie y presencia de defectos, permiten interpretar la diferencia del comportamiento de las capas delgadas en comparación con el material masivo (resistividad eléctrica de los metales, es característico de los metales). [3]

El espesor del material es comparable con el recorrido medio de los electrones. La interacción de los electrones con la superficie produce un aumento de la resistividad.

La dispersión de los electrones por la superficie está asociado también a su morfología de las capas como las impurezas y defectos que presenta que da un aumento de la resistividad.

Por lo tanto el límite de espesor para que sea considerado una capa delgada, partimos por lo que los fenómenos de superficie predominan sobre el volumen en las propiedades del material .Este límite está determinado por la propiedad considerando (conductividad, transparencia, óptica de luz dureza, etc.) y también de la temperatura. El límite de espesor está en el orden de las decenas, centenas de nanómetros y otros están por encima de las micras. [4]

1.1 Recubrimiento y aplicaciones de película delgadas

Las capas delgadas es el cambio de propiedades de la superficie de un material para tener una mejora en las propiedades de la capa-sustrato (recubrimiento)

El material de base o sustrato presenta propiedades específicas mientras que la capa delgada presenta propiedades distintas muy superiores al sustrato por lo que está depositada.

1.1.1 Aplicaciones

Las películas delgadas han tenido un auge en la microelectrónica, hoy en día las aplicaciones como vemos en la tabla 1.1 también se están dando en la industria del automóvil, metal mecánico, construcción, electromecánica, juguetería, saneamiento, alimentación, etc., esto sectores sean beneficiados del desarrollo alcanzado. [3,4]

La tecnología de las películas delgadas es una contribución al desarrollo de aplicaciones como vemos en la tabla 1.2 con dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos, celdas solares, foto detectores y circuitos integrados de microelectrónica.

Actualmente todos los dispositivos de estado sólido están formados por apilamiento de capas de diferentes materiales como vemos en la tabla 1.3 sobre un sustrato. Los dispositivos electrónicos cada vez su característica de funcionamiento mejoran (velocidad de respuesta, sensibilidad, tamaño, estabilidad, etc.) debido a las capas delgadas. [4]

Tabla 1.1: Sectores tecnológicos usando capas delgadas [4]

AUTOMOCIÓN	<ul style="list-style-type: none">• Recubrimientos, embellecedores en componentes de un automóvil.• Recubrimientos duros de piezas móviles del motor.
MECÁNICO	<ul style="list-style-type: none">• Recubrimientos duros para herramientas de corte (brocas, fresas, etc.)• Útiles de moldeado y conformación de piezas, acuñación de monedas.
SANEAMIENTO Y UTILES DOMESTICOS	<ul style="list-style-type: none">• Metalización de grifos, tuberías, pomos y tiradores de puertas.
CONSTRUCCIÓN	<ul style="list-style-type: none">• Recubrimientos térmicos y ópticos para grandes paneles de vidrio utilizados en la construcción de edificios acristalados
MICROELECTRÓNICA. FOTÓNICA Y ÓPTICA	<ul style="list-style-type: none">• Ópticas activas, pasivas y de protección de componentes.• Recubrimientos antirreflectantes, antihumedad.• Capas activas y funcionales en discos ópticos.
DISPOSITIVOS MAGNETICOS	<ul style="list-style-type: none">• Capas magnéticas para discos duros, etiquetas magnéticas.

JUGETERÍA Y BISUTERÍA	<ul style="list-style-type: none"> Recubrimientos protectores y decorativos.
ALIMENTACIÓN	<ul style="list-style-type: none"> Recubrimientos para empaquetamiento de alimentos y botellas de líquidos (para evitar la difusión de humedad, acción de la luz).
OTROS	<ul style="list-style-type: none"> Sector de biomateriales e implantes Componentes cerámicos Sensores (utilizados en diversos sectores industriales)

Tabla 1.2: Aplicaciones de los recubrimientos y capas delgadas [4]

APLICACIONES		MATERIALES
MECÁNICAS (Tribológicas)	<ul style="list-style-type: none"> Resistencia al desgaste Reducción fricción 	<ul style="list-style-type: none"> C (Diamante), SiC, TiN, WC C(Grafito), MoS₂
QUÍMICAS	<ul style="list-style-type: none"> Reducción corrosión Pasivación, membranas 	<ul style="list-style-type: none"> Al₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃ SiO₂, TiO₂
ELECTRICAS Y MAGNETICAS	<ul style="list-style-type: none"> Capas conductoras y superconductoras. Capas semiconductoras Capas aislantes Capas ferroeléctricas Capas magnéticas. 	<ul style="list-style-type: none"> Al, Cu, In₂, TiSi₂ Ti, GaAs SiO₂, Ta₂O₅, Si₃N₄ Titanatos, Niobatos Fe, Fe₂O₅
ÓPTICAS Y OPTOELECTRÓNICAS	<ul style="list-style-type: none"> Capas selectivas Guía de ondas de luz Detectores y emisores Dispositivos electro-ópticos 	<ul style="list-style-type: none"> CdS, BaF₂ SiO₂, TiO₂ GaAs, InGaAs LiNbO₃, BaTiO₃
OTRAS	<ul style="list-style-type: none"> Sensores Capas decorativas Protección térmica 	<ul style="list-style-type: none"> SiO₂, SnO₂, ZrO₃ Al, Cr, TiN, Au ZrO₂, MgO, MgAl₂O₄

Tabla 1.3: Requerimientos 'críticos' de las capas delgadas (ejemplos) [4]

MATERIAL (APLICACIÓN)	PUREZA	DEFINICIÓN INTERCARA	ESPESOR	UNIFORMIDAD
METAL (contactos eléctricos)	$1:10^5$	NO	$10^{-5}m$	$\pm 10^{-7}m$
ALEACIONES METÁLICAS (Registro magnético)	$1:10^5$	NO	$10^{-3}m$	$\pm 10^{-7}m$
ÓXIDOS AISLANTES (Recubrimientos ópticos)	$1:10^3$	MEDIA	$10^{-6}m$	$\pm 10^{-7}m$
AISLANTES (Espejos Láser)	$1:10^8$	ALTA	$10^{-7}m$	$\pm 10^{-9}m$
SILICIO DOPADO (Circuitos integrados)	$1:10^7$	ALTA	$10^{-7}m$	$\pm 10^{-9}m$
COMPUESTO SEMICONDUCTORES (Pozos cuánticos)	$1:10^9$	ALTA	$10^{-8}m$	$\pm 10^{-10}m$

CAPITULO 2

Propiedad eléctrica de un metal

2.1 Teoría de electrones libres en metales

Se explicará la conductividad eléctrica en los metales en base al modelo de Drude

2.1.1 Modelo de Drude: (Modelo: Gas de electrones libres)

El modelo más sencillo para interpretar el fenómeno de la conducción en metales es el modelo de Drude. La hipótesis fundamental del modelo es que los electrones de valencia están libres y que estos electrones pueden ser tratados como las moléculas en teoría cinética de los gases. [5]

- **Velocidad en ausencia de un E:** Movimiento aleatorio ($V_{promedio} = 0$)

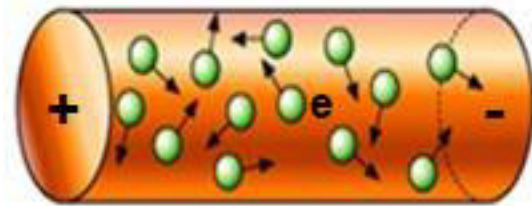


Fig.2.1 Esta figura muestra el comportamiento de los electrones en ausencia de campo eléctrico

Se supone que los electrones experimentan colisiones casi instantáneas. A través de estas colisiones los electrones se encuentran en equilibrio térmico a una temperatura T . Entre colisiones se supone que los electrones viajan en línea recta obedeciendo las leyes de Newton. [5,6] Si tenemos un campo exterior aplicado en la dirección x , tendremos:

$$m_e \ddot{x} = -eE \quad (2.1)$$

y por tanto los electrones tendrán una velocidad adicional dada por $-(eE/m)t$ mientras el campo siga aplicado.

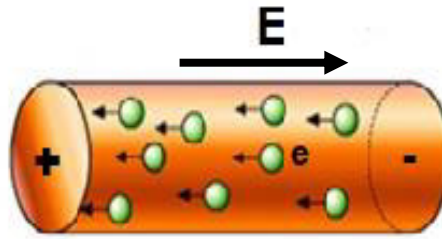


Fig. 2.2 Electrones con campo Eléctrico E

La característica que define el proceso de dispersión que sufren los electrones es el tiempo de relajación τ , o tiempo medio entre colisiones. Dado que los electrones colisionarán (fenómeno de dispersión) después de un tiempo τ , y puesto que después de cada colisión volverán a estar en equilibrio térmico, resultará que un campo eléctrico constante proporcionará a los electrones sólo una velocidad media correspondiente a dicho tiempo τ , dada por:

$$V_d = -\left(\frac{eE}{m_e}\right)\tau \quad (2.2)$$

llamada velocidad de deriva. Esta cantidad es por supuesto dependiente del campo aplicado. La magnitud que tiene más interés físico es la movilidad dada por:

$$\mu = \frac{e\tau}{m_e} \quad (2.3)$$

que es independiente de E . Cabe comentar que la velocidad cuadrática media debida a la temperatura es mucho mayor que V_d [5].

2.2 Conductividad eléctrica.

La ley de Ohm la podemos escribir en la forma:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad \text{o} \quad \vec{E} = \rho \vec{J} \quad (2.4)$$

donde ρ es la resistividad, resistencia en una unidad de área y por unidad de longitud, y σ es la conductividad está dado por:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.5)$$

El modelo supone ambas magnitudes, ρ y σ , escalares. Supongamos que aplicamos un campo eléctrico y que por tanto los electrones se mueven con una velocidad V_d atravesando cierta superficie de área A en un tiempo dt . La carga que fluye es:

$$-\left(\frac{N}{V}\right)eV_d A dt$$

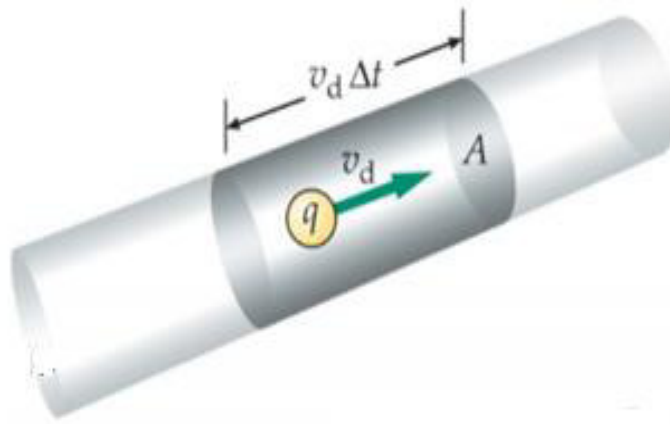


Fig. 2.3 V_d es la velocidad de deriva

donde N es el número de electrones con carga $-e$ y V el volumen que estos ocupan. La densidad de corriente será

$$J = -\left(\frac{N}{V}\right)eV_d \quad (2.6)$$

Utilizando la expresión de V_d obtendremos una expresión para la conductividad dada por:

$$\sigma = \left(\frac{N}{V}\right)\left(\frac{e^2 \tau}{m_e}\right) = en\mu \quad (2.7)$$

donde n es la concentración de electrones N/V . De la medida experimental de σ podemos obtener el tiempo de relajación τ .

2.3 Teoría de bandas de conductividad: metales, semiconductores y aislantes (Modelo de bandas):

Las propiedades eléctricas de un material sólido son una consecuencia de su estructura electrónica de bandas, o sea, de la distribución de las bandas electrónicas más exteriores y la manera como son llenada por los electrones. A este respecto, la banda que contiene los electrones con mayor energía, o sea, los electrones de valencia, se denomina banda de valencia. La banda de conducción es la banda de energía siguiente, la cual a menudo está vacía de electrones. [6]

A 0 K (grados Kelvin) existen cuatro tipos distintos de estructuras de bandas de energía. En el primero (Figura 2.4a), la banda de valencia sólo está parcialmente llena de electrones. La energía correspondiente al estado de más alta energía a 0 K se denomina energía de Fermi, E_f , tal como se indica. Este tipo de estructura de banda de energía está representado por algunos metales, en particular aquellos que tienen un solo electrón de valencias (por ejemplo, el cobre). [5,6] Cada átomo de cobre tiene un electrón 4s. Sin embargo, para un sólido de N átomos, la banda 4s es capaz de acomodar $2N$ electrones. Por consiguiente, sólo la mitad de las posiciones de los electrones están ocupadas dentro de la banda 4s. El segundo tipo de estructura de bandas de energía, también presente en los metales (Figura 2.4b), tiene la banda de valencia llena, pero se solapa con la banda de conducción, la cual, si no hubiera solapamiento, estaría vacía. El magnesio tiene este tipo de estructura de bandas. Cada átomo aislado de Mg tiene tres electrones de valencia. Sin embargo, cuando se forma el sólido, las bandas 3s y 3p se solapan. En este caso, y a 0 K, la energía de Fermi se toma como la energía por debajo de la cual, para N átomos, están llenos N estados, con dos electrones por estado. Los otros dos tipos de bandas de energía son similares: en ambos casos todos los estados en la banda de valencia están completamente llenos con electrones. Sin embargo, no existe solapamiento entre ésta y la banda de conducción vacía; esto origina un intervalo prohibido de energía entre ambas.

Para materiales muy puros, los electrones no tienen energías en este intervalo. La diferencia entre los dos tipos de estructura de bandas reside en la magnitud del intervalo prohibido de energía; para los materiales que son aisladores, el intervalo prohibido es relativamente ancho (Figura 2.4c), mientras que para los semiconductores es estrecho (Figura 2.4d). La energía de Fermi para este tipo de estructura de bandas está en el intervalo prohibido de energía, cerca del centro. [5,6]

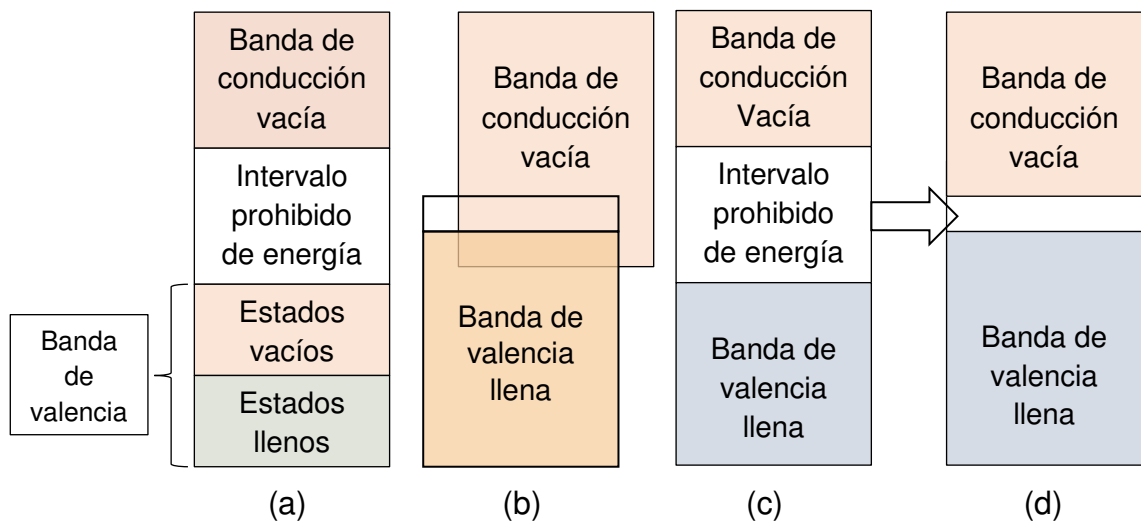


Fig. 2.4: Posibles estructuras de bandas en sólidos a 0 °K [6]

(a): Estructuras de bandas encontradas en metales como el cobre, en el cual existen estados electrónicos por encima y adyacentes a los estados llenos en la misma banda.

(b): Estructuras de bandas de metales como el magnesio, en el cual se produce un solapamiento entre la banda de valencia llena y una banda de conducción vacía.

(c): Estructuras de bandas características de los aisladores; la banda de valencia está llena y está separada de la banda de conducción vacía por un intervalo prohibido de energía relativamente alta (>2 eV).

(d): Estructuras de bandas encontradas en los semiconductores, la cual es la misma que para los aisladores excepto que el intervalo prohibido de energía es muy estrecho (<2 eV)

CAPITULO 3

El cobre y su estructura cristalina

El cobre es un metal dúctil muy abundante sobre la corteza terrestre, se encuentra mezclado con otros metales (Au, Ag, Bi y Pb) y con sulfuros, sulfatos, carbonatos y óxidos minerales.

El cobre, debido a su conductividad térmica y eléctrica y a su resistencia a la electromigración, es un elemento importante para la industria de microelectrónica en donde es utilizado como conductor en circuitos integrados [7]. Esto se hace a través de líneas de cobre. La industria proyecta que desde el año 2015 el ancho de las líneas de cobre en circuitos integrados será del orden de 25 nm [7].

Por otra parte, el cobre es un metal que se oxida al ser expuesto al aire.

Las películas delgadas de cobre, presenta variación del diámetro promedio de grano mediante un tratamiento térmico posterior a la preparación, obteniéndose diámetros promedio de grano en el rango de 41 a 460 nm, dependiendo tanto del espesor depositado como del tratamiento térmico correspondiente.

3.1 Teoría de enlace químico en sólidos

El enlace químico que une a dos átomos (corto alcance) depende del tipo de elementos enlazados y el número de electrones de valencia disponibles. Cuando hay electrones extra, en número suficiente para unir a más átomos, ese mismo tipo de enlace se extiende hacia otros átomos vecinos y puede alcanzar a los que se encuentren más alejados (largo alcance) [8]. El tipo de enlace que mantiene unidos a los átomos, iones o moléculas de una sustancia determina las propiedades que la caracterizan; entre éstas es el estado de agregación a condiciones normales de temperatura y presión. La mayoría de las sustancias pueden existir en cualquiera de los tres estados de la materia (sólido, líquido y gaseoso), dependiendo de la posibilidad de mantener unidas sus partículas; mediante la aplicación de suficiente energía es posible romper

sus enlaces primarios, aunque las fuerzas de interacción molecular pequeñas requieren de muy poca energía.

3.1.1 Tipos de enlace y tipos de sólidos

Las sustancias cuyas partículas se encuentran enlazadas mediante enlaces primarios: covalentes, iónicos, metálicos o una combinación de ellos, son sólidos a temperatura ambiente debido a que se requiere gran cantidad de energía para romper dichos enlaces y mantener separadas sus partículas. Como consecuencia, para obtener los correspondientes líquidos o gases de esos materiales, será necesario calentarlos a temperaturas más altas que la del ambiente. Una característica importante de estos materiales, no están formados por partículas finitas, sino que todo el conjunto de átomos conforma una sola molécula, misma que se representa químicamente con la mínima relación de todos los átomos que las constituyen. [8].

3.1.2 Relación entre el enlace, la estructura y las propiedades

Las propiedades y características de los materiales dependen del tipo de átomos, la estructura que adoptan y las fuerzas químicas que los enlazan.

El conjunto de estos factores, permite controlar y predecir su comportamiento cuando se fabrican o se someten a un trabajo particular. La estructura de cada material depende de la organización, ordenada o desordenada, de las partículas que lo conforman, sean átomos o iones; y si contienen elementos metálicos, no metálicos o una combinación de ambos.

La combinación de elementos y el tipo de enlace que los une determina las características físicas y químicas que poseerá el material, como su estado físico, resistencia a factores externos de presión y temperatura, a agentes químicos, a la presencia de oxígeno, de humedad y de radiación. La relación entre la composición, el tipo de enlace químico y la estructura de un material determina las características y propiedades que poseerá para desempeñar una función específica. [7,8]

La combinación (composición-enlace-estructura-propiedades) determina que los materiales sean únicos para desempeñar tareas específicas, tal como se detalla en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 La relación entre la composición, tipo de enlace y estructura del material

Composicion de la materia	→	Tipo de enlace	→	Tipo de estructura	→	Características y/o propiedades	→	Usos posibles
------------------------------	---	-------------------	---	-----------------------	---	---------------------------------------	---	------------------

3.1.3 Enlace del cobre

Los materiales metálicos puros, formados por sólo un tipo de átomo, como el cobre, se representa mediante su símbolo químico correspondiente, en este caso como Cu, se encuentran unidos mediante enlaces primarios, tanto a corto como a largo alcance.[8]

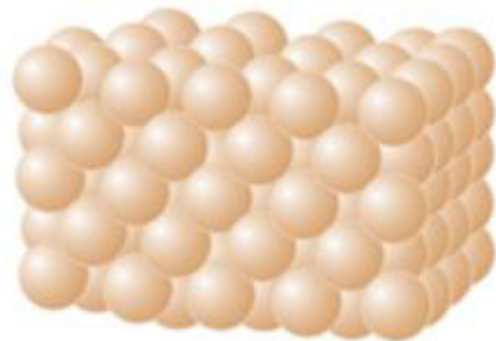


Fig. 3.1: Estructura del cobre. Se representa con su símbolo (Cu) aunque esté formado por innumerables átomos del metal.

3.2 Composicion de un material

En la composición de un material pueden intervenir átomos, iones o moléculas finitas. Los átomos pueden ser metálicos, no metálicos o una combinación de ellos; los iones, aniones y cationes pueden estar constituidos por sólo un elemento o por una combinación de metales y no metales.

En la tabla 3.2 se detalla la relación que existe entre los distintos tipos de enlaces, las posibles estructuras y algunas propiedades para distintos tipos de materiales:

Tabla 3.2 Se detalla la relación que existe en los tipos de enlace, estructura y algunas propiedades.

Composición	Estructura	Enlace		Material	Ejemplo
		Alcance corto	Largo alcance		
Átomos no metálicos	Cristalina	Covalente	Covalente	Cristal covalente	C _{diamante}
Átomos metálicos	Cristalina	Metálico	Metálico	Cristal metálico	Fe, Cu, Au, Al
Iones metálicos y no metálicos	Cristalina	Iónico	Iónico	Cristal iónico	NaCl, KI, NaF
Átomos metálicos y no metálicos	Cristalina	Iónico y covalente	Iónico y covalente	Mixto	SiO ₂ , Cerámicos, zeolitas
Moléculas	Cristalina o amorfa	Covalente	Interacciones débiles	Molecular	CH ₄ , HCl, Cl ₂ , Aceites

3.3 La estructura cristalina de cada material

Depende de la organización, ordenada o desordenada, de las partículas que lo conforman, sean átomos, iones o moléculas. El acomodo regular, ordenado y repetido en tres dimensiones conduce a la formación de estructuras conocidas como cristales, en los que es posible distinguir un patrón geométrico básico (celda unitaria), que se repite de manera tridimensional. [9]

Cada sustancia cristaliza siempre en una misma forma, o en un número limitado de formas diferentes pero específicas para ese material, de tal manera que mediante la geometría de un cristal y es posible conocer la identidad de dicho material.

Los cristales naturales tuvieron su origen en el magma que se formó a altas temperaturas y que al enfriarse lentamente permitió que las partículas

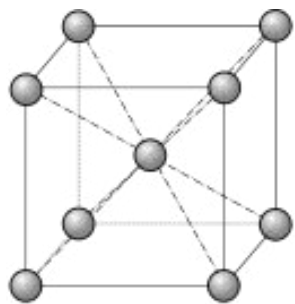
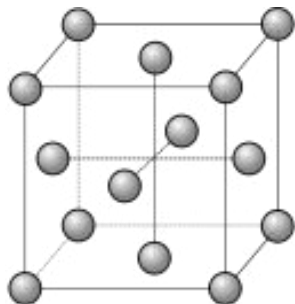
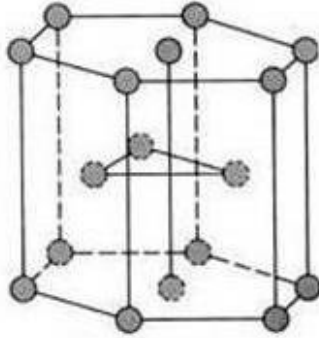
de cada material se acomodaran y formaran un arreglo ordenado. Algunos cristales se pueden obtener de manera artificial, para ello, se parte del estado líquido (alta temperatura) y se disminuye gradualmente su temperatura hasta que se solidifican. Los metales y algunas aleaciones cristalizan por este método; hay sustancias que cristalizan directamente del estado gaseoso, sin pasar por el estado líquido, como el yodo y el naftaleno.

La cristalización se produce isotérmicamente con su respectiva pérdida de energía. El estado cristalino es considerado como el único estado realmente sólido; en él los átomos, iones o moléculas que forman la sustancia, ocupan posiciones definidas en relación con sus átomos, iones o moléculas vecinas, esto es, no presentan movimiento de translación, sólo vibran desde sus posiciones fijas. A esta distribución geométrica ordenada se le denomina red cristalina y a la mínima relación geométrica entre las partículas que la forman se le conoce como celda unitaria, ésta corresponde al poliedro fundamental que identifica a cada uno de los sistemas cristalinos. [10]

Las redes de Bravais son las 14 modificaciones que se pueden identificar en los poliedros fundamentales de los sistemas cristalinos; resultan de las distintas posibilidades de distribución o acomodo de las partículas (átomos, iones o moléculas) dentro del poliedro fundamental, éstas son: primitiva (P), centrada en el cuerpo (I), centrada en las caras (F) y centrada en las bases (B).

De las redes de Bravais solo 3 pertenece a los metales (tabla 3.3), de los cuales la red cubica de cara centrada pertenece al cobre (FCC). [10]

Tabla 3.3: Estructura cristalina de los metales

Estructura cristalina		Ejemplos
Cúbica centrada en el cuerpo (BCC)		Fe, Ti, W, Mo, Nb, Ta, K, Na, V, Cr, Zr
Cúbica centrada en las caras (FCC)		Cu, Al, Au, Ag, Pb, Ni, Pt
Hexagonal compacta (HCP)		Mg, Zn, Be, Co, Cd

3.3.1 Cristales metálicos

Según su estructura los cristales metálicos se consideran sencillos ya que todas las posiciones reticulares están ocupadas por átomos iguales, rodeados de una nube de electrones deslocalizados que se mueven por todo el metal.

Las estructuras más comunes en este tipo de cristales son: hexagonal de empaquetamiento compacto, cúbica centrada en las caras y cúbica centrada

en el cuerpo, siendo esta característica estructural la causante de que la densidad de los metales sea elevada; la presencia de los electrones deslocalizados explica su facilidad de conducción del calor y de la corriente eléctrica. [9]

3.3.2 Estructura Cristalina del cobre:

El cobre puro tiene una red de Bravais del tipo cúbico, mostrando una estructura cúbica centrada en las caras FCC (Cubica Centrada en las caras)

En la que se distinguen espacios tetraédricos (Ver Figura 2) Los parámetros de red característicos son $a = b = c = 3,6151$ Amstrongs y $\beta = 90^\circ$. [7]

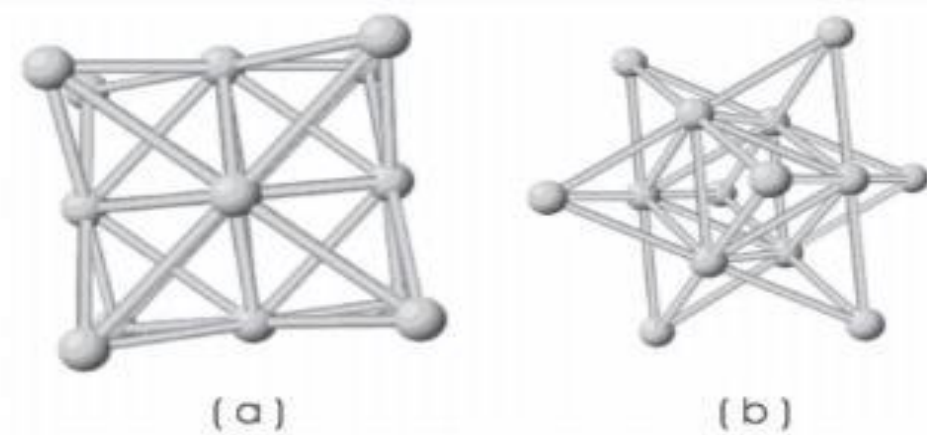


Fig. 3.2 Estructura cristalina del Cobre.
(a) Celda FCC vista frontal (b) Celda FCC vista lateral

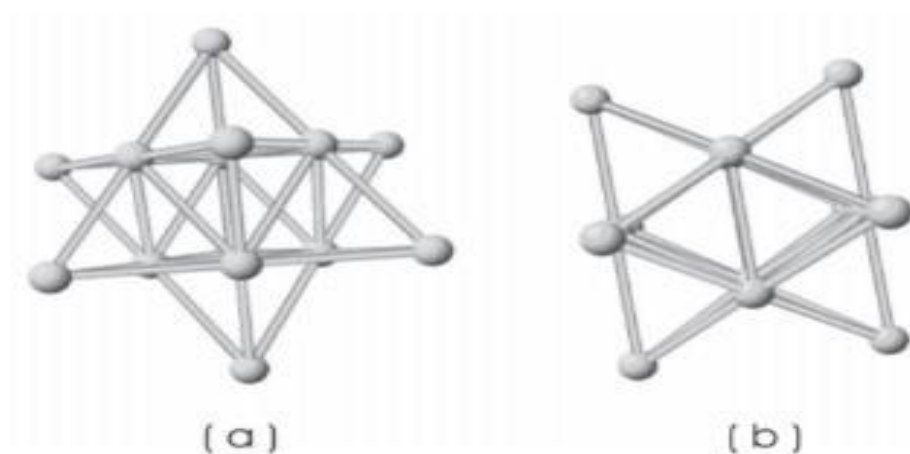


Fig. 3.3 Espacios tetragonales presentes en la estructura FCC del Cobre.
(a) Vista frontal (b) Vista lateral.

La simetría dominante es cúbica axial. [7]. Los planos de deslizamiento preferenciales en este tipo de estructura pertenecen a la familia de planos

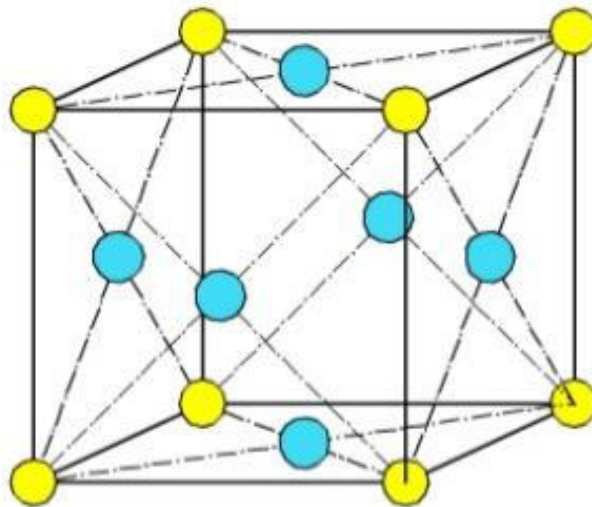
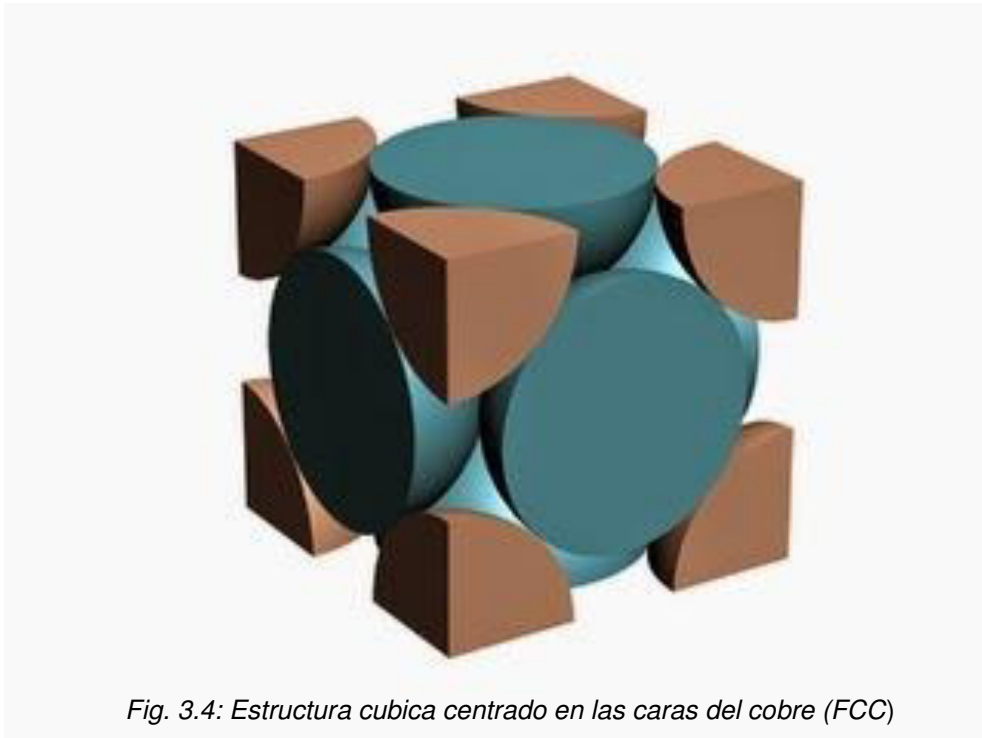
[111] en las direcciones $\langle 110 \rangle$ que corresponde a la dirección más compacta en este tipo de empaquetamiento. [5]. De acuerdo con esta estructura cristalina y las imperfecciones presentes en el medio, se generan comportamientos típicos del material. Es por esta razón que establecer relaciones apropiadas entre estructura propiedades y procesamiento se vuelve una tarea importante al buscar nuevas aplicaciones para el cobre.

3.3.3 Empaquetamiento compacto de los metales

La estructura de las sustancias cristalinas es mediante la construcción de modelos tridimensionales que representen el “empaquetamiento” de los átomos o de los iones mediante esferas rígidas. Estas esferas se acomodan simulando los enlaces químicos, tanto a corto como a largo alcance, cuando los materiales se componen de dos o más elementos diferentes se cuida la relación de tamaños entre los átomos. [11]

Se describe una forma de obtener los empaquetamientos compactos que adoptan la mayoría de los metales. Como el enlace químico es el mismo tanto a corto como a largo alcance y todos sus átomos son del mismo tamaño, se utilizarán esferas de igual tamaño para formar varios planos bidimensionales que se apilan unos sobre otros hasta obtener empaquetamientos tridimensionales, en los que se podrán apreciar los poliedros fundamentales, o celdas unitarias, del sistema cristalino correspondiente. Existen diversas formas de unir las esferas rígidas para formar los planos bidimensionales y también diferentes maneras de superponer los planos de esferas para obtener el empaquetamiento cristalino tridimensional.

Esta variación en el empaquetamiento es la que determina las diferencias estructurales que existen entre los sistemas cristalinos. En cada celda unitaria se pueden apreciar, además de las características geométricas y los elementos de simetría del sistema cristalino, el número de partículas por celda, los números de coordinación entre partículas adyacentes y otras propiedades físicas y mecánicas del material. [9]



CAPITULO 4

DEPOSICION DE PELICULAS DELGADAS

La electrodeposición es el método de cubrir objetos con una película fina de otro metal. El principio que rige este fenómeno es la electrólisis.

La electrodeposición implica la reducción (disminución del estado de oxidación; ganancia de electrones) de un compuesto metálico disuelto en agua y una deposición del metal resultante sobre una superficie conductora. En esta técnica hay un gran número de fenómenos y variables que intervienen en el proceso total, mismos que son llevados a cabo en la superficie de los materiales involucrados.

En la electrodeposición de metales, el éxito de la operación está en función del control de los fenómenos involucrados, por lo que es necesario mencionar los principios a los que se sujetan estos, ya que cualquier variación en el proceso se verá reflejada de manera significativa en el resultado obtenido. [12]

4.1 Principio de la electroquímica

La electroquímica es la ciencia que estudia el intercambio de energía química y eléctrica que se produce por medio de una reacción de óxido - reducción.

La oxidación es la pérdida de electrones, mientras la reducción es la ganancia de los mismos. Las reacciones de óxido-reducción (rédox), son aquellas en donde hay una transferencia de uno o más electrones. La Electrólisis es el nombre que recibe el proceso mediante el cual la energía eléctrica se emplea para producir cambios químicos; a través de una reacción rédox no espontánea, donde se hace pasar una corriente eléctrica. [12]

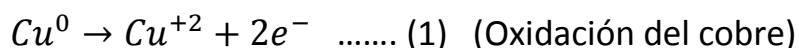
En la Electroquímica se diferencia la Electroquímica Iónica y la electroquímica electródica.

La electroquímica lónica, explica la composición de los iones que forman el electrólito y la interacción ion-ion y la interacción ion-disolvente.

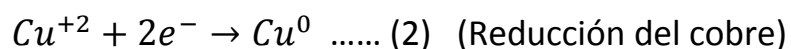
La Electroquímica Electrónica explica los fenómenos que tienen lugar en los electrodos cátodo y ánodo, es decir, para poder conocer los procesos catódicos y anódicos.

En la región anódica del electrólito donde se realiza la electrólisis se produce una oxidación (cesión de electrones).

El ánodo (constituido por metal cobre) se oxida y se disuelve, dando lugar a iones Cu^{++} y cediendo 2 electrones, según la siguiente reacción:



En la región catódica del electrólito, se produce una reducción, una captación de electrones por parte de los iones Cu^{+2} que están en esa región, pasando a convertirse en metal cobre, según la reacción:



4.2 El proceso de la electrodeposición de un metal

Mediante el paso de la corriente eléctrica continúa a través de una solución que contiene iones de un metal, se produce en uno de los dos electrodos el contacto con la solución, llamado "cátodo", la descarga de dicho metal, en el mismo tiempo que en el otro electrodo, llamado "ánodo" (constituido por el metal a depositar) se produce la disolución parcial del mismo.

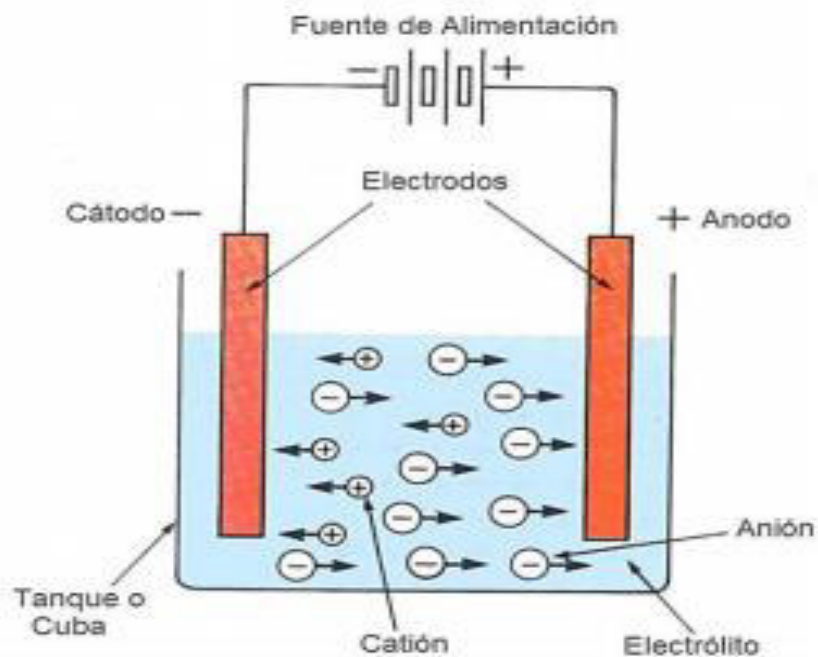


Fig. (4.1) Elementos que intervienen en un proceso electrolítico

4.3 Definición de algunos términos empleados en el proceso de electrodeposición:

- **Electrodeposición:** es el depósito catódico obtenido por el paso de una corriente eléctrica en una célula electrolítica.
- **Electrodo:** es el componente de un circuito eléctrico que conecta el cableado del circuito a un medio conductor como un electrolito. El electrodo positivo es llamado ánodo y el electrodo negativo es llamado cátodo.
- **Electrolito:** es la sustancia iónica que en solución se descompone al pasar la corriente eléctrica.
- **Corriente eléctrica (I):** es la rapidez del flujo de carga que pasa por un punto dado en un conductor eléctrico, que se origina por el movimiento de los electrones y, es una medida de la cantidad de carga que pasa por un punto dado en la unidad de tiempo. Se mide en amperes (A).

- **Diferencia de potencial o voltaje (V):** Cuando una corriente eléctrica fluye a través de un alambre conductor, se dice que lo hace porque existe una diferencia de potencial entre los dos extremos del alambre. La diferencia de potencial entre dos puntos se define como el trabajo efectuado, medido en joules (J), por fuerzas eléctricas para mover una carga de un coulomb desde el punto de mayor potencial hasta el punto de menor potencial. A la unidad con que se mide la diferencia de potencial se le llama volt.
- **Resistencia (R):** es la oposición al flujo de carga eléctrica, y está presente en todos los elementos. Es una propiedad específica del material, que está en función de sus propiedades como son: el tamaño, forma y temperatura. Es independiente el voltaje y la corriente que pasa a través de ella. La unidad de medida es el Ohm Ω .

4.4 Etapas en el proceso de la electrodeposición de un metal

Las soluciones-electrólito o baños utilizados en la electrodeposición de metales contienen el metal en forma iónica. Se hallan presentes los iones metálicos en la solución-electrolito, cuando se aplica un potencial a los dos electrodos sumergidos y alcanzando el potencial mínimo para que ocurra el proceso electrolito (potencial de descarga), los iones cargados eléctricamente se ponen en marcha hacia uno de los electrodos.

Los iones metálicos cargados positivamente (cationes), con su envoltura de moléculas de agua, se dirigen (emigran) hacia el polo negativo de la corriente (cátodo) y los iones cargados negativamente (aniones) se mueven hacia el polo positivo de la corriente (ánodo), transportando la corriente eléctrica. [12]

Estos electrodos, positivo y negativo, y por el paso de la corriente eléctrica se producen fenómenos electroquímicos de oxidación (en el ánodo) y de reducción (en el cátodo), ligados ambos fenómenos a una variación de la valencia, produciendo el número de electrones-valencia libres.

Desde que se produce la descarga del ión metálico hasta que se forma el primer monocristal y éste inicia su crecimiento, se pueden distinguir cinco etapas:

- Migración del ion.
- Adsorción del ion sobre la superficie metálica catódica, como un "ad ion".
- Difusión o deshidratación del "ad-ion" a través de esa superficie.
- Descarga del ion.
- Electrocrystalización.

4.4.1 Migración del ion:

El ion, con su envoltura de hidratación y cargado eléctricamente, emigra desde el electrolito (zona central) hasta la región catódica, donde, a través de la "doble capa" irá a la superficie metálica catódica.

En la marcha, en el sentido del campo eléctrico, los iones sufrirán una serie de interacciones:

- Se verán frenados por la presencia inmediata de iones del mismo signo.
- Se verán acelerados por la presencia de iones de sentido contrario.
- Podrán chocar con los anteriores bajo determinadas circunstancias,
- Serán también frenados continuamente por las moléculas de agua, en este baño están presente los iones Cu^{++} , H^+ , SO_4^{2-}

Al establecer la diferencia de potencial entre los electrodos e iniciarse el proceso electrolítico, los iones se dirigen por migración hacia los respectivos electrodos positivo o negativo. [12]

Esta migración no se realiza con la misma velocidad para todos los iones, dependiendo principalmente de la velocidad relativa de cada ion, velocidad que contribuye a la conductividad iónica.

4.4.2 Absorción del ion y electronación:

En esta etapa (o sub-etapa de la deposición), el catión (con su envoltura de moléculas de agua), recién llegado al plano exterior de la capa de Helmholtz, atraviesa la interface electrodo-disolución, mediante una reacción de "transferencia de carga", produciéndose la "electronación", es decir el paso

de uno o varios electrones, según cual sea la carga del ion, desde el cátodo al catión, mediante "efecto túnel".

El ion, neutralizado, y ya en el plano interno de la capa de Helmholtz, se posa o adhiere sobre la superficie del cátodo, pero sólo se incorporará plenamente al retículo cristalino de ese cátodo cuando previamente haya perdido el agua de hidratación que lo rodea, es decir, que haya habido deformación del complejo ion-agua. [13]

4.4.3 Difusión o deshidratación del ad-ion:

En esta fase, el ad-ion, para poderse incorporar plenamente en la red metálica del cátodo donde se ha absorbido, inicia una difusión a través de esa superficie metálica, recorriendo (según haya sido el tránsito de paso del plano externo de la doble capa de Helmholtz al plano interior de esa doble capa) distintos puntos de la misma: escalón, borde escalón, vacante de escalón, vacante de red (hoyo).

Durante ese recorrido el "ad-ion" va perdiendo las moléculas de agua de hidratación, llegando a un punto de mínima energía superficial donde se descargar

4.4.4 Descarga del ion:

En esta cuarta etapa, que puede ser simultánea con las dos anteriores, el ad-ion, ya sin su envoltura de solvatación, tomará electrones de la superficie del cátodo metálico (electronación), y pasará a átomo metálico mediante "efecto túnel", incorporándose a la red del cátodo.

4.4.5 Electrocrystalización:

Del punto de vista cinético el proceso que controla la velocidad durante la descarga de un ion metálico para formar parte del depósito en formación. Cuando el "ad-ion" difunde sobre la superficie del cátodo metálico lo hace, porque buscar un punto de mínima energía superficial o interfacial antes de descargarse e incorporarse a la red cristalina del depósito en una vacante.

Sobre la superficie en crecimiento existe una variedad de puntos de la red cristalina con distinto valor de energía libre, según se trate de: una vacante

superficial, una vacante en el borde, un borde en un escalón, un borde y un núcleo superficial.

Una vacante de la red, evidentemente, posee una energía libre mínima, mientras que la descarga de un ion sobre una superficie plana libre nucleando una nueva capa, posee mayor energía.

CAPITULO 5

Técnicas de caracterización

5.1 Caracterización eléctrica

5.1.1 Método de las cuatro puntas

Este método es conocido como “Método de Kelvin”, es el más comúnmente utilizado para la medición de resistividad en materiales semiconductores, existen varias formas de aplicarlo dependiendo de la aplicación, esta puede combinarse con algunas técnicas para obtener diferentes parámetros o bien hacer mejora del método, también puede ajustarse a la morfología, al tamaño de la muestra y obtener resultados más concretos. [14]

Para realizar el cálculo de esta medición se utiliza la fórmula de la ley de Ohm.

5.1.1.a Medición colineal.

Este tipo de arreglo es aplicado ofreciendo 4 puntas de igual espaciado y en línea sobre una muestra de resistividad desconocida, estas cuatro puntas son colocadas en el centro del material, donde se aplica una corriente en las puntas de los extremos y se toma un voltaje de las puntas centrales. [14]

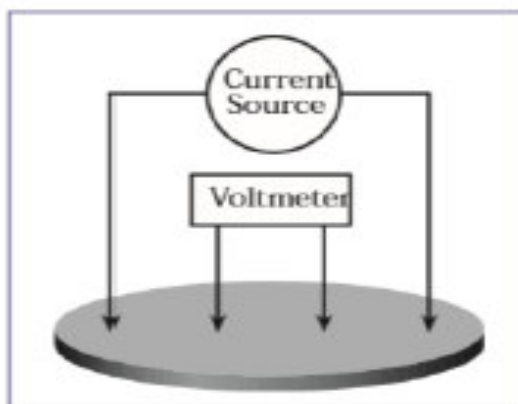


Fig. 5.1 Configuración colineal del método de 4 puntas

5.1.2 Técnica de Van Der Pauw

Esta técnica fue descubierta por L. J. Van Der Pauw en 1958 y para obtener la concentración y movilidad de portadores, hace uso de la resistencia superficial de la muestra R_s . la técnica de Van Der Pauw, permite la medidas del transporte de electrones a temperaturas, otra es el no depender de un área de sección transversal S ni de una longitud l en sus cálculos, lo que permite usar otras geometrías para la muestra, y la última consiste en que los contactos óhmicos se realizan sobre la superficie de la muestra lo que simplifica la realización de los mismos y reduce errores, esto implica que se obtengan resultados en función de superficies como R_s y n_s (densidad superficial), sin embargo los valores volumétricos de estas variables se pueden obtener fácilmente con el conocimiento del espesor de la muestra d .

Esta técnica es usada para medir la resistividad de la muestra. Mide exactamente las propiedades de una muestra de cualquier forma arbitraria, mientras la muestra sea aproximadamente bidimensional sólida y los electrodos estén colocados en su perímetro. [15]

A partir de las mediciones podemos hallar:

- La resistividad de la película delgada
- La densidad laminar
- Movilidad de portadores.

La técnica convencional más sencilla de medir la resistividad de un material determinado es cortar una muestra en forma de barra y hacer contactos de corriente separados en los bordes cortos y contactos de voltaje en la superficie, como se muestra en la figura 5.2.

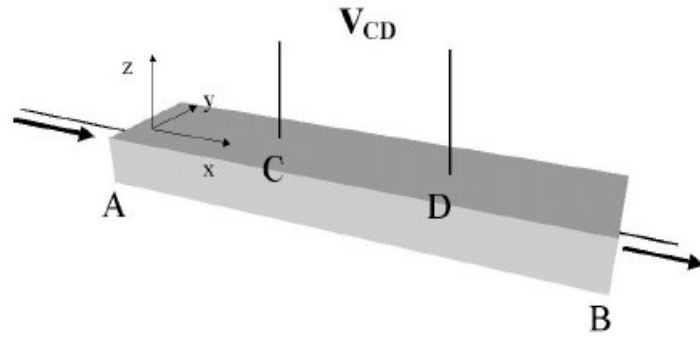


Fig. 5.2: Método convencional de cuatro sondas para la medición de la resistividad de una muestra en forma de barra. La corriente está inyectada a través del contacto A y drenado del contacto B. La caída de voltaje se mide entre los contactos C y D.

El uso de cuatro terminales asegura que el voltaje medido no incluya la caída de voltaje debido a los contactos de corriente. La resistividad es obviamente dada por

$$\rho = \frac{(V_C - V_D)S}{il_{CD}} \quad (1)$$

donde CD es la distancia entre los puntos C y D y S es la sección transversal de la muestra en la dirección del flujo de corriente, para eliminar la posible contribución de los efectos termoeléctricos, se promedia los valores de voltaje obtenido por la inversión del flujo. Está claro que un conocimiento preciso de la ubicación de los contactos y de la geometría de la muestra es por supuesto necesaria. Este es un límite fuerte para la técnica cuando el material en estudio es difícil de cortar con gran precisión.

Además, para que la ecuación 1 sea verdadera, es necesario que la densidad de corriente sea igual en cada punto de la sección transversal de la muestra y que las superficies equipotenciales son planos paralelos a los electrodos actuales. [15]

La ventaja de la técnica de Van Der Pauw para mediciones de resistividad es que permite evitar problemas debido al conocimiento incorrecto de la geometría de la muestra. La técnica fue desarrollada para medir la

resistividad (y la resistencia de la hoja) de muestras delgadas, planas y de materiales como metales, semiconductores, y superconductores.

L.J. Van Der Pauw mostró que la resistividad de un determinado material se puede determinar en muestras de materiales de forma arbitraria y sin conocer el patrón actual, siempre que: [16]

1. Los contactos están en el borde de la muestra. En realidad, si el grosor de la muestra no es insignificante, los contactos deben tener la forma de líneas verticales muy finas en todo el grosor. El espesor d es un factor meramente multiplicativo y las superficies equipotenciales en la muestra se consideran cilíndricas (mientras que si los contactos son puntuales y el grosor no es despreciable, más bien asumen una forma esférica). [15]

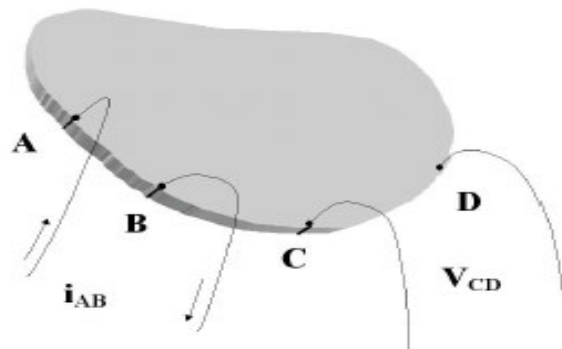


Fig. 5.3: Ejemplo de disposición de contacto en el borde de una muestra de forma arbitraria, como en la técnica de Van Der Pauw. La corriente fluye de A a B y la tensión se mide en C y D: la resistencia R_{AB} , CD viene dada por $(V_D - V_C) / i_{AB}$.

2. Los contactos son lo suficientemente pequeños. En principio, deberían ser puntuales (en una muestra muy delgada) o tener una sección insignificante (en muestras más gruesas).

3. La muestra es homogénea en espesor. De nuevo, esto es necesario para garantizar que la geometría 3D se pueda reducir a una geometría plana simplemente dividiendo por el grosor d , es decir, las superficies equipotenciales son cilíndricas. [14]

4. La superficie de la muestra está simplemente conectada, es decir, la muestra no tiene orificios aislados.

Algunos de estos requisitos, que son necesarios para llevar a cabo los cálculos, son difíciles de cumplir de forma experimental.

Por lo tanto, los efectos sobre la resistividad medida del tamaño finito de los contactos y de su ubicación errónea (lejos del borde de la muestra) se calcularon en el caso de muestras con formas diferentes. Si lo anterior los requisitos se cumplen, se puede demostrar que la siguiente relación se cumple:

$$\exp\left(-\pi \frac{R_{AB,CD} \cdot d}{\rho}\right) + \exp\left(-\pi \frac{R_{BC,AD} \cdot d}{\rho}\right) = 1 \quad (2)$$

donde:

$$R_{AB,CD} = \frac{V_D - V_C}{i_{AB}}$$

y i_{AB} es la corriente alimentada en la muestra a través del contacto A y drenada del contacto B (ver fig.5.3). Una relación similar define $R_{BC,AD}$. En general, una expresión explícita para la resistividad no se puede obtener de ecuación 2 a menos que la muestra tenga un eje de simetría y contactos A y C se colocan en tal eje, mientras que los contactos B y D son simétricos con respecto a este eje. En este caso, la ecuación 2 está muy simplificada y da:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R_{AB,CD} \quad (3)$$

En cualquier otro caso, una sola medida de resistencia no es suficiente para evaluar la resistividad y la ecuación 2 no puede ser analíticamente resuelto para ρ . Sin embargo, es posible escribirlo en la forma:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (4)$$

donde la "función de corrección" f se puede calcular numéricamente explotando la relación:

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arcosh} \left(\frac{\exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right)}{2} \right) \quad (5)$$

Los valores de la función f se tabulan para cualquier valor de la relación de resistencia:

$$\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$$

El método de Van Der Pauw en su forma original tenía la intención de proporcionar una técnica para medir la resistividad de muestras muy homogéneas. Sin embargo, cuando no hay certeza sobre la homogeneidad del material en estudio, es aconsejable una ligera modificación del método, que permite probar la consistencia interna de los datos de resistencia. En esta versión de la técnica, se requieren ocho mediciones de resistencia DC, correspondientes a la mayor cantidad de permutaciones de los cuatro contactos. En la figura 5.4, se muestran cuatro de estas ocho permutaciones. Las permutaciones restantes se obtienen por estos mediante el intercambio de los polos positivo y negativo de las pistas actuales. [16]

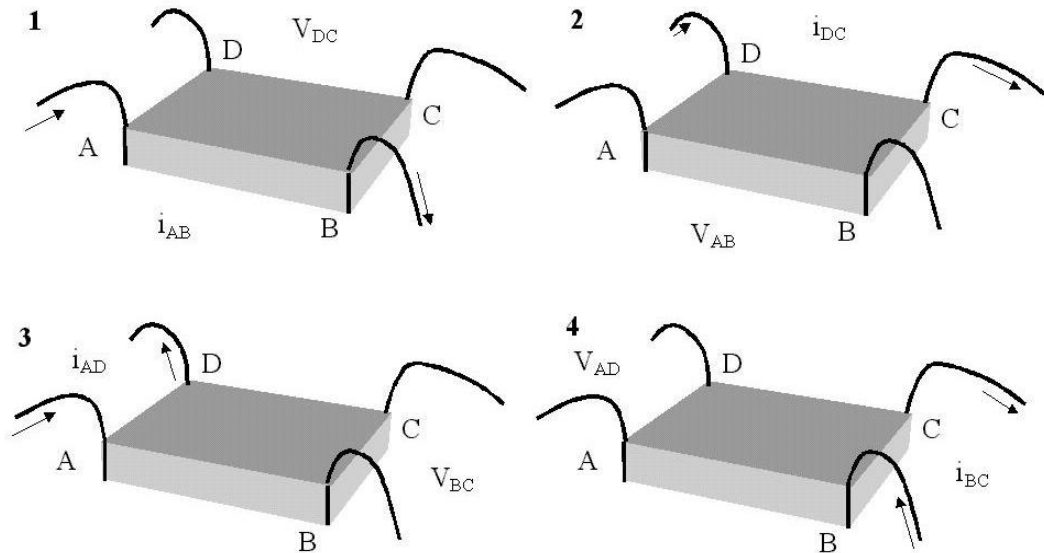


Fig. 5.4: Cuatro de las ocho configuraciones de contacto de la técnica de Van Der Pauw cuando la homogeneidad de la muestra no es segura. Observe que al intercambiar el positivo con el polo negativo de los cables actuales se obtienen las permutaciones restantes: VCD, VBA, VCB, VDA.

5.1.2.a Geometría de la muestra

Es preferible fabricar las muestras de placas delgadas de material y adoptar una geometría conveniente, como se ilustra en la figura 5.5. Los diámetros medios de los contactos (D), y el espesor de la muestra (d) deben ser mucho menores que la distancia entre los contactos (L). Errores relativos causados por valores de D diferentes de cero son del orden de D/L .

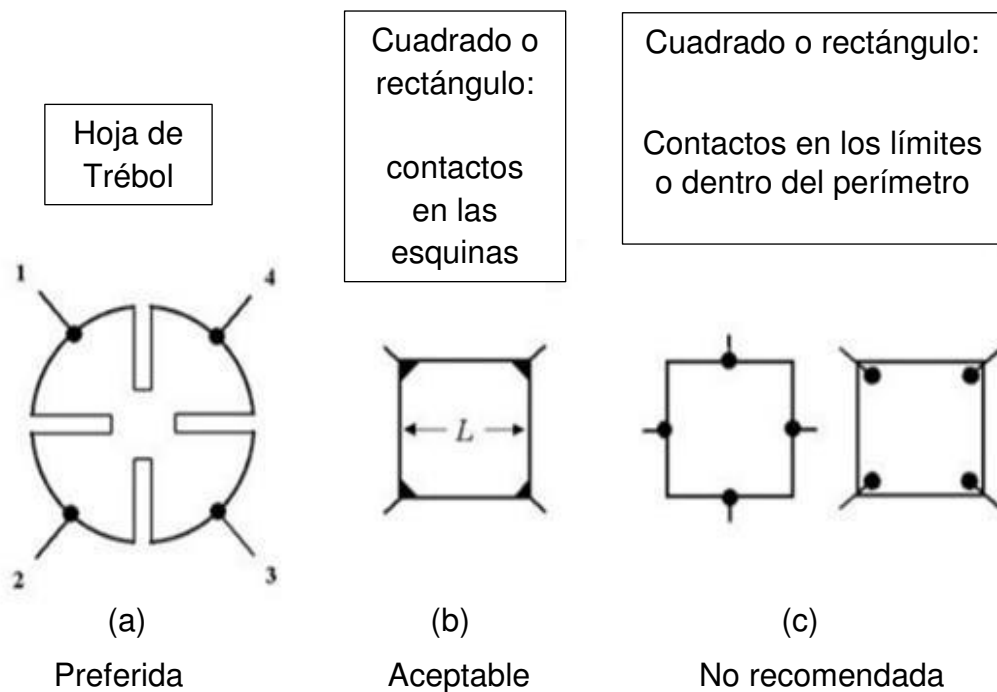


Fig. 5.5: Geometrías de la muestra para medidas de la resistividad y efecto Hall de Van Der Pauw. El diseño de la hoja de trébol tendrá el error más bajo debido a su menor tamaño de contacto eficaz, pero es más difícil de fabricar que un cuadrado o rectángulo.

Se conectan cuatro cables a los cuatro contactos óhmicos en la muestra. Éstos se etiquetan 1, 2, 3, y 4 en sentido contrario a las manecillas del reloj como se muestra en la figura 5.6. Es importante usar la misma cantidad de alambre para los cuatro cables para minimizar los efectos termoeléctricos. Similarmente, los cuatro contactos óhmicos deben consistir del mismo material.

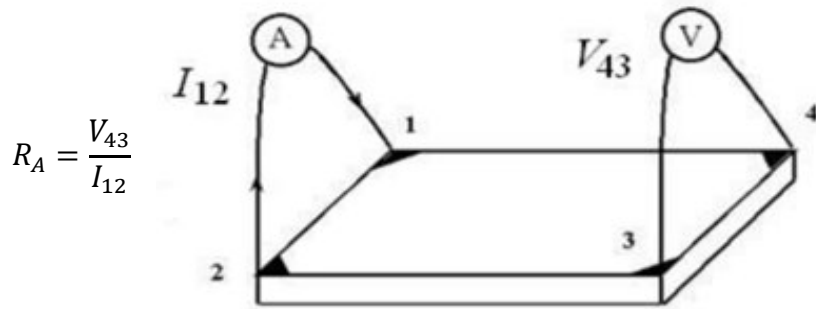


Fig. 5.6: Esquema de una configuración de Van Der Paw usada en la determinación de la resistencia características R_A

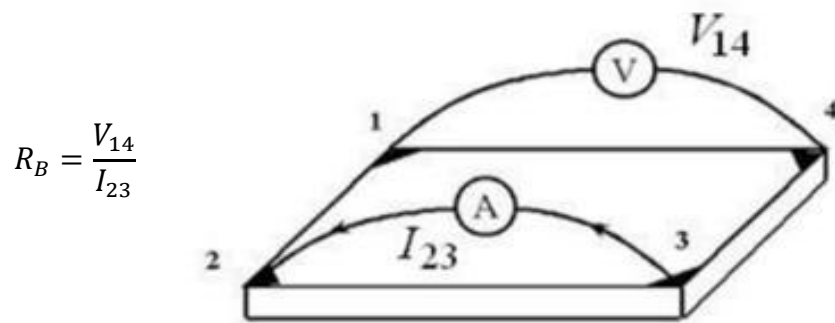


Fig. 5.7: Esquema de una configuración de Van Der Pauw usada en la determinación de la resistencia características R_B

5.2 Características estructurales (Difracción de rayos x)

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) contienen información sobre la composición y facetas cristalográficas del material, tamaño de grano, tensión de red, fronteras de grano, entre otras. Esta técnica nos permite un estudio morfológico estructural de muestras policristalinas y monocristalinas basado en un experimento de difracción, en el que un haz de rayos X incide sobre un sólido cristalino obteniéndose un conjunto de haces difractados producto de las interacciones, esto nos proporciona un patrón de difracción. Este patrón de difracción está relacionado con la distribución de los átomos y su estructura cristalina (celda cristalina, familia de planos cristalinos). La estructura cristalina es encontrada haciendo una comparación de las posiciones de los picos de las bandas del patrón de difracción y sus intensidades con alguna referencia.

- Cuando los rayos X alcanzan la superficie de un cristal a un ángulo θ (ángulo incidente), una parte de estos son dispersados por la primera interface de átomos, la porción que no es dispersada penetra en la segunda capa de átomos del material, donde ocurrirá lo mismo y así sucesivamente en cada capa de átomos del material. Por lo tanto cuando un haz llega a un cristal, este será dispersado en todas direcciones dentro de él y por distribución regular de átomos habrá una interferencia constructiva o destructiva de estas ondas dispersadas. Bragg propuso que los átomos en un cristal forman familias de planos paralelos, teniendo cada una separación d (Fig. 5.8). Una condición necesaria para el fenómeno de interferencia es que la longitud de onda del rayo incidente, sea aproximadamente igual a la separación entre los planos cristalinos. [18]

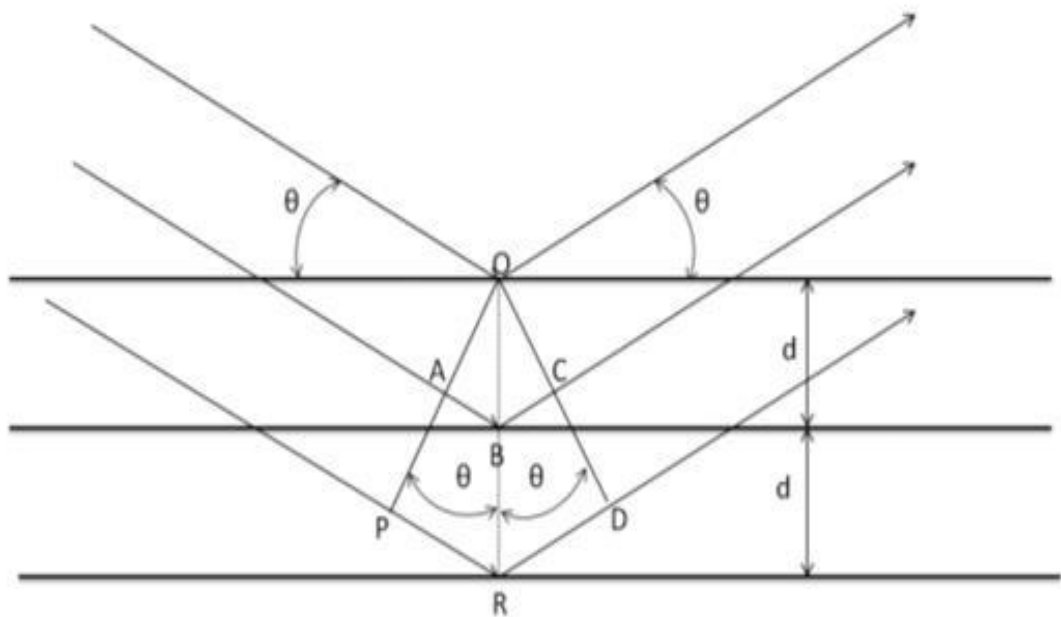


Fig. 5.8 Difracción de rayos X en un cristal

5.3 Microscopio electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

El Microscopio electrónico de barrido o MEB en este se hace incidir un haz delgado de electrones acelerados, con energías de unos cientos de eV hasta unas decenas de keV, sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra, mediante unas lentes condensadoras, de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. De todas las formas de radiación resultante de la interacción del haz incidente de la muestra, las que dan información en el MEB son los electrones secundarios, los cuales son electrones de baja energía (decenas de eV), que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente y electrones retrodispersados son, por su parte, electrones del haz incidente que han interactuado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, depende de la topografía de la muestra. La señal emitida por los electrones y radiación resultante del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. [19]

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear (Fig. 5.9).

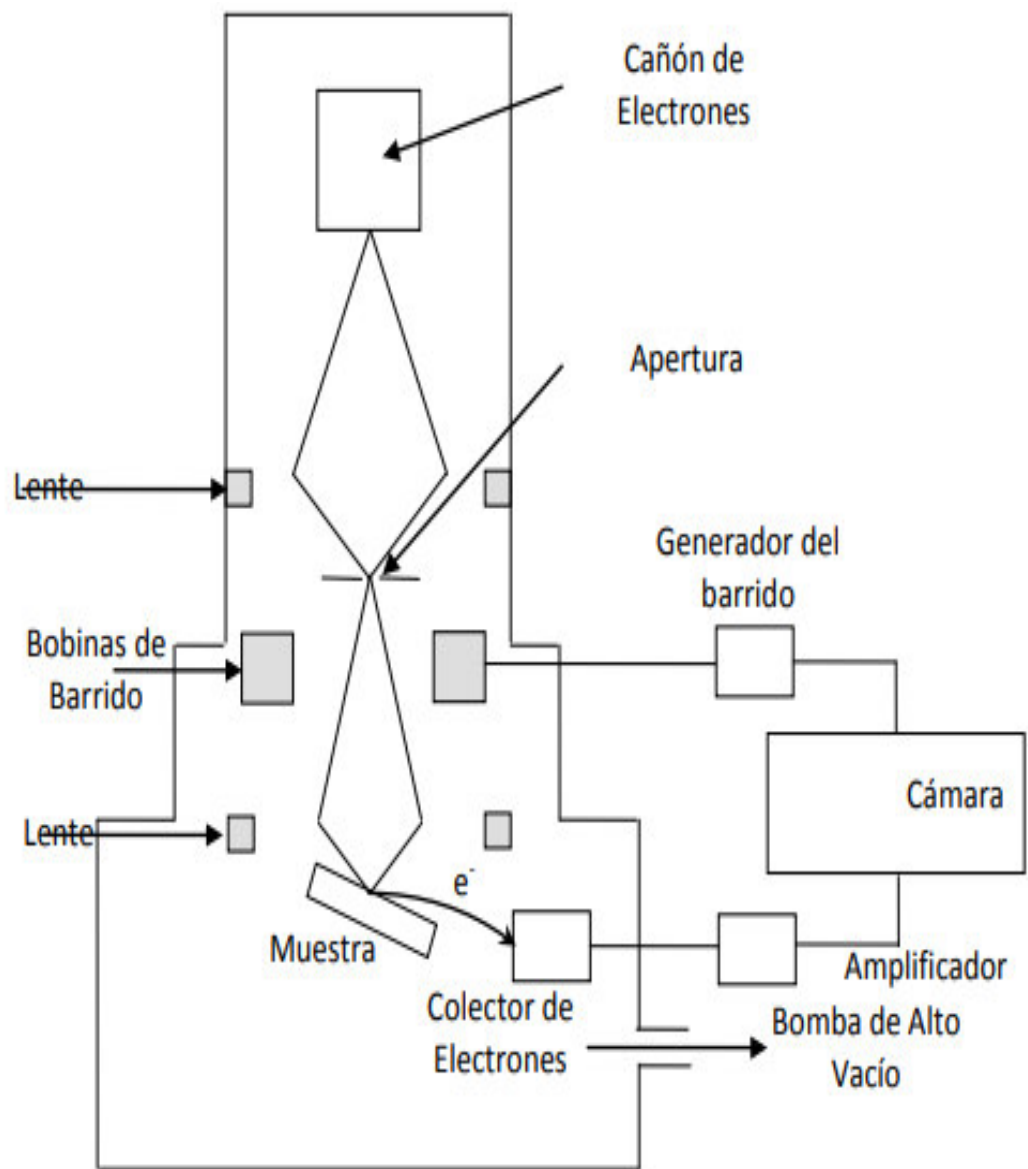


Fig. 5.9 Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido (MEB)

CAPITULO 6

TECNICAS DE DEPOSICION

6.1 Técnicas de películas delgadas

Los compuestos de películas delgadas son depositados en sustratos por diferentes técnicas de fabricación, basadas en técnicas físico-químicas:

- Inmersión en caliente (proceso de zincado, aluminado, fosfatado, de aceros, etc.)
- Deposición en fase a vapor de tipo físico (PVD) o químico (CVD)
- Métodos químicos o electroquímicos.
- Tratamientos superficiales (implantación iónica, etc.)

La variedad de técnicas posibles, de preparación de materiales en capa delgada se ha clasificado en tres grandes grupos:

a) Las técnicas basadas en la fase a vapor

b) Las técnicas que parten de soluciones líquidas, que por reacción dan un precipitado sólido en forma de capa delgada.

c) Las técnicas obtenidas por tratamiento superficiales en atmósfera controlada. De todas estas técnicas las que han tenido mayor auge es la técnica basada en fase a vapor. Presenta gran interés desde el punto de vista de la investigación, ya que permiten estudiar las propiedades físicas y químicas de los sistemas cuasi-bidimensionales. [19]

Las películas delgadas se utilizan como revestimiento para modificar las propiedades físicas o químicas del sustrato o para crear superestructuras con nuevas propiedades fisicoquímicas. Por lo tanto tienen una amplia gama de aplicaciones de nivel industrial: microelectrónica – sensores y actuadores, memorias magnéticas, ópticas y opto-electrónica, recubrimientos para mejorar las propiedades mecánicas y térmicas, corrosión / oxidación, para mejorar las propiedades hidrófobas, envases propiedades de barrera, incompatibilidad y otros. [20]

6.1.1 La técnica en fase a vapor

Es la preparación de capas utilizadas en el laboratorio están basadas en la deposición física o química de películas delgadas a partir de la fase vapor ('physical vapour deposition' o PVD y 'chemical vapour deposition' o CVD, respectivamente).

En ambos casos, las técnicas están basadas en la formación de un vapor del material a depositar, con objeto de que el vapor se condense sobre la superficie del sustrato formando una capa delgada. Generalmente el proceso ha de realizarse en vacío o en atmósfera controlada con objeto de evitar la interacción del vapor con la atmósfera del aire (Fig. 6.1)

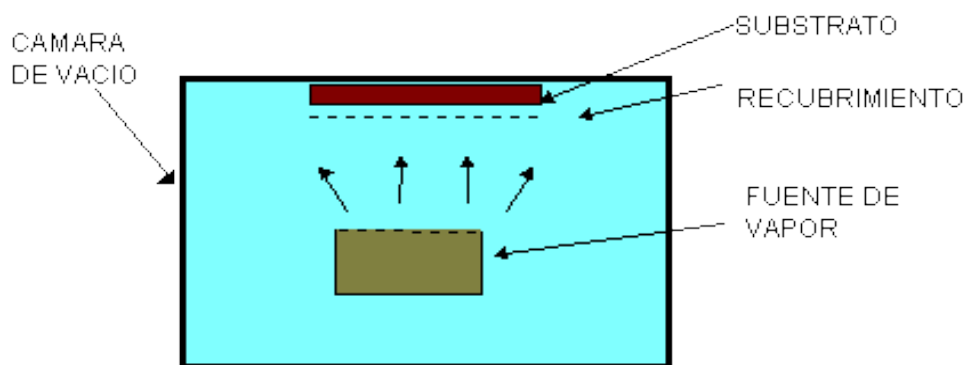


Fig. 6.1: Esquema del proceso de la técnica en fase a vapor

6.1.1.a En las técnicas físicas (PVD)

Uno de los métodos de deposición más utilizados es el depósito en fase vapor (Physical Vapor Deposition, PVD). Consiste básicamente en vaporizar átomos o moléculas de un material para su subsecuente condensación sobre un sustrato. Este método se emplea típicamente para depositar películas delgadas con velocidades de depósito comprendidas entre 1 Å/s y 100 Å/s. [20]

Se puede describir el proceso de deposición en cuatro pasos:

1. Formación de la fase vapor
2. Transporte de los átomos de la fuente al sustrato
3. Depósito de los átomos en el sustrato (Nucleación)

4. Crecimiento de los núcleos.

- En el primer paso, se estudian los principios y métodos en los que se basa la formación de la fase vapor a partir de una fase condensada y las propiedades del vapor. Este paso comprende el estudio de los métodos de evaporación, evaporación por haz de electrones, sputtering y desbaste iónico o adelgazado por bombardeo iónico.
- En el segundo paso se estudian el transporte de átomos o moléculas de la fuente al sustrato. Técnicas como evaporación reactiva, evaporación reactiva activada, deposición por resonancia ciclotrónica electrónica asistida con plasma y algunas otras técnicas enfocadas en alterar los átomos evaporados antes de que estos alcancen el sustrato. [19]
- El paso tres involucra la deposición de los átomos sobre el sustrato. La situación óptima en una película delgada es que crezca adherida al sustrato de manera epitaxial, de esta forma se tiene un control “a priori” sobre la composición, la estructura y los defectos que se pueden formar en la película.
- El cuarto paso se refiere aquellos procesos que permiten el reordenamiento de los átomos o reconfigurar la geometría de la película para obtener las propiedades deseadas. Controlar la microestructura de la película, la morfología superficial, crear o eliminar defectos. Después de crecer la película, para mejorar sus características se pueden hacer distintos tratamientos. [19]

6.1.1.b En las técnicas químicas (CVD)

Se parte directamente de gases (a veces en forma líquida que pasan a estado de vapor) los cuales mediante reacción dan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato.

La deposición de vapor químico consiste en la exposición del sustrato a uno o varios compuestos vaporizados o gases fuente, los cuales contienen constituyentes de la sustancia que se desea depositar.

Después se inicia una reacción química, sobre o en las cercanías de la superficie del sustrato produciendo el material deseado condensado sobre el sustrato, como resultado de una reacción en la fase sólida. La reacción

química puede activarse por la aplicación de calor, un campo, luz o rayos X, un arco eléctrico, un campo de microondas, bombardeo electrónico ó acción catalítica de la superficie del sustrato [20]. Las ventajas principales de la técnica CVD son:

- (1) En general no se requieren condiciones de alto vacío;
- (2) Se pueden obtener velocidades altas de deposición;
- (3) Es factible depositar compuestos y controlar fácilmente su estequiometría;
- (4) Resulta relativamente sencillo dopar los depósitos con cantidades controladas de impurezas;
- (5) Es posible obtener aleaciones multicomponentes;
- (6) Se pueden obtener capas epitaxiales de alto grado de perfección y bajo contenido de impurezas. [21]

Por otra parte, las desventajas de la presente técnica son:

- (1) Los procesos termodinámicos y la cinética de la reacción involucrados en el proceso de deposición son complejos y, por consecuencia, poco comprendidos [22]
- (2) los gases reactivos y los productos de la reacción son, en la mayoría de los casos, altamente tóxicos, explosivos o corrosivos;
- (3) los vapores corrosivos pueden atacar al sustrato y la película depositada, así como a las especies presentes en el mecanismo de deposición, y los productos generados pueden incorporar impurezas a la película;
- (4) las temperaturas que se emplean son generalmente altas, pudiendo producir fenómenos de difusión, aleación o reacción química sobre la superficie del sustrato, limitándose, de este modo, la variedad de sustratos que pudieran emplearse;
- (5) es difícil controlar la uniformidad del depósito.

CAPITULO 7

Conclusiones

1. La técnica que usamos es la electrodeposición de cobre teniendo en cuenta el tratamiento químico del sustrato, el electrolito, su pH (solución acuosa) y el voltaje para hacer una óptima deposición.
2. El problema en el crecimiento de capas es el sustrato, desde el punto de vista físico, obtener sustratos monocristales es difícil; por lo cual es posible que se tenga una superficie no regular.
3. Presentamos tres tipos de cobre (fig.7.1) para seleccionar tomando parámetros morfología, defectos y estructura cristalina.

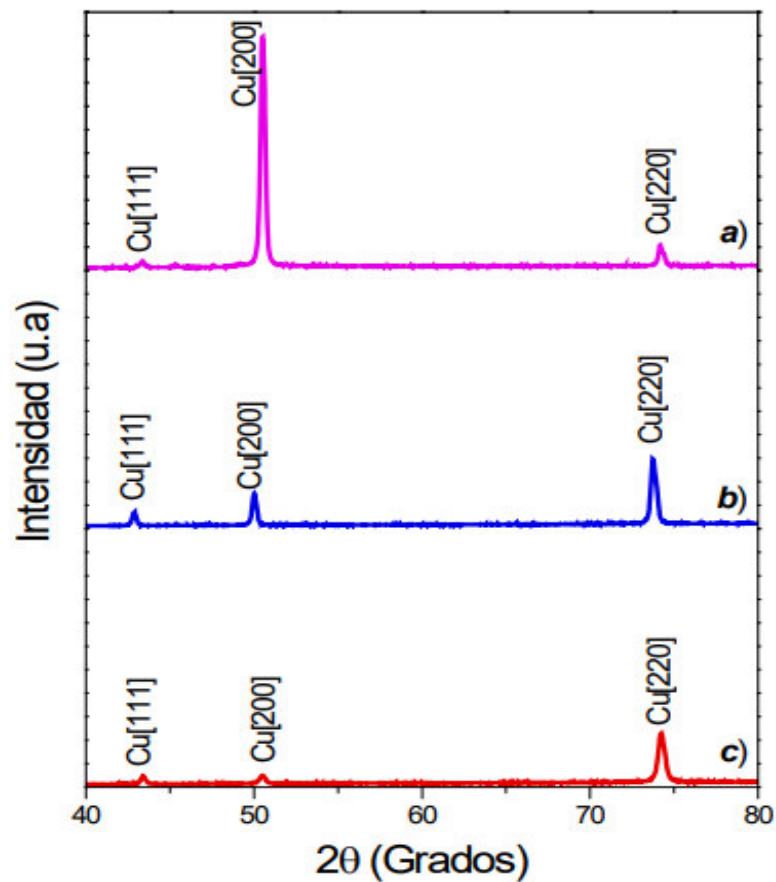


Fig. 7.1. Difractograma de tres tipos de cobre
(1a) Cobre colombia, (1b) Cobre paloma, (1c) Cobre CuNi. [22]

4. En la figura 7.1 observamos las tres direcciones cristalográficas, en la figura (1a) los picos tienen mayor intensidad, la calidad del cristal es mejor
5. El crecimiento del cobre se realizo con un tipo de sal (nitrato de cobalto, ácido bórico, y se obtuvo los siguientes difractogramas.

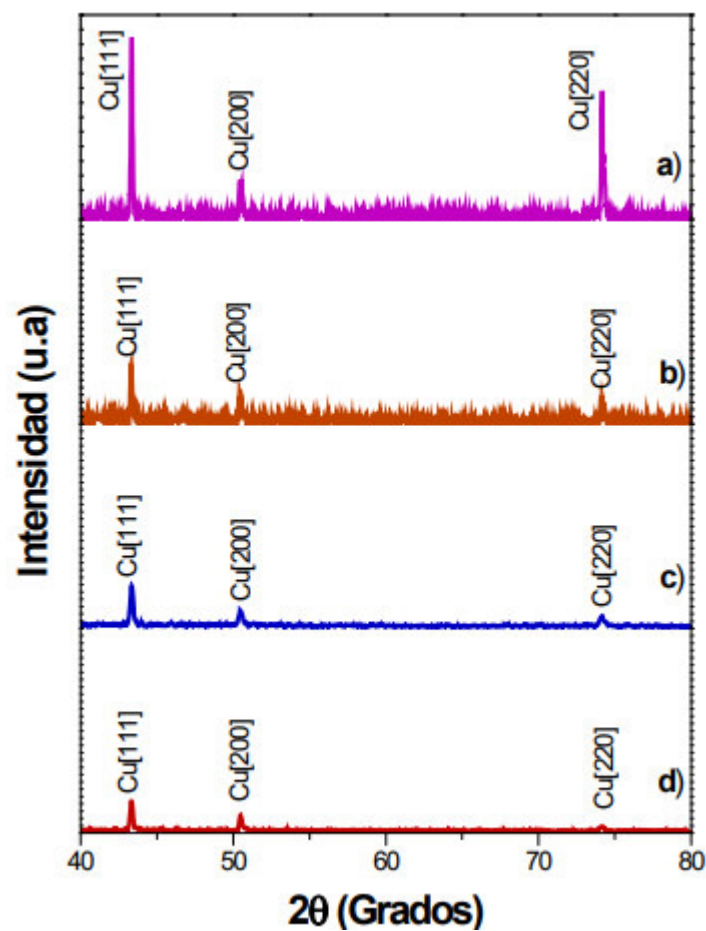


Fig. 7.2. Difractogramas de las láminas de cobre (2a) CoCu5, (2b) CoCu9, (2c) CoCu15, (2d) CoCu12. [22]

Tabla 7.1. Sales utilizadas en la electrodeposición de cobre.[22]

MUESTRA	SALES USADAS	CONCENTRACION (M)	NOMBRE MUESTRA
CoCu51220	Nitrato Cobaltoso Hexahidratado	[0,3]	CoCu5
	Sulfato de Cobre Pentahidratado	[0,3]	
CoCu51233	Nitrato Cobaltoso Hexahidratado	[0,3]	CoCu9
	Sulfato de Cobre Pentahidratado	[0,3]	
	Acido Bórico en ambos electrolitos	[0,2]	
CoCu51249	Sulfato de Cobalto Heptahidratado	[0,3]	CoCu15
	Sulfato de Cobre Pentahidratado	[0,3]	
CoCu51242	Sulfato de Cobalto Heptahidratado	[0,3]	CoCu12
	Sulfato de Cobre Pentahidratado	[0,3]	
	Acido Bórico en ambos electrolitos	[0,2]	

6. Usando MEB se observa que la figura b y d tiene mejor calidad cristalina y se observa que las superficies son homogéneas.

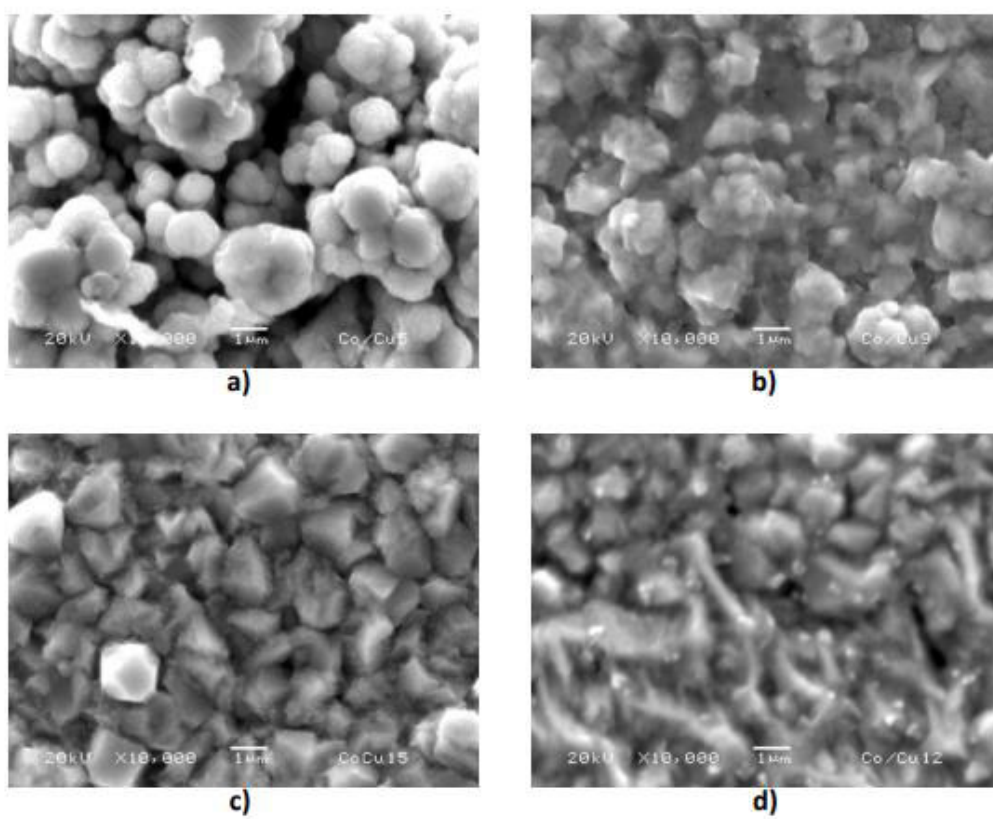


Fig. 7.3. Microscopia MEB de los crecimientos de las películas de cobre. [22]

7. Muestra a mayor espesor de la película la resistividad disminuye en función de la temperatura.

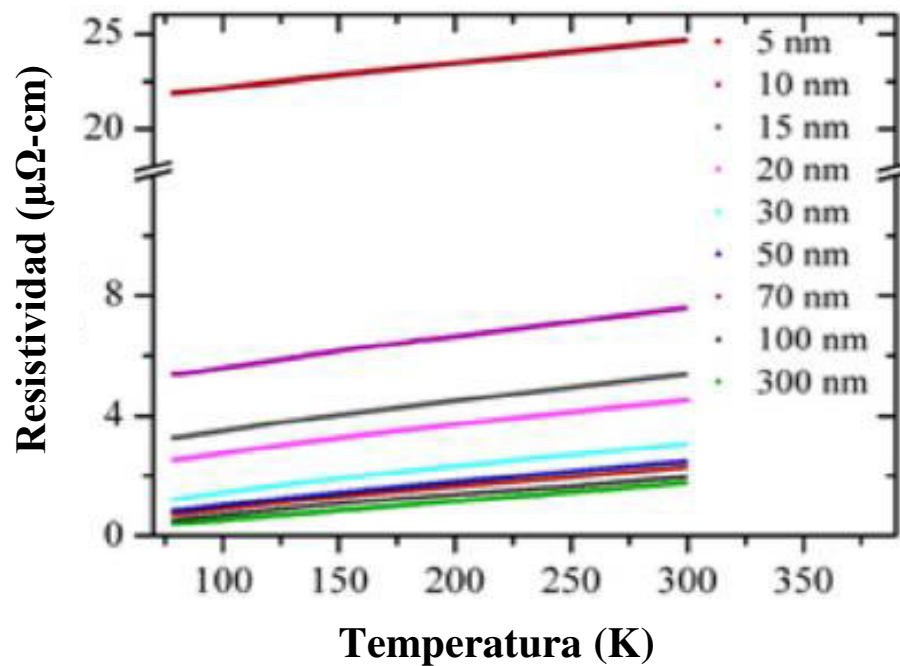


Fig 7.4. La resistividad vs. Temperatura graficado con las medidas de resistividades realizadas con los contactos en los extremos de la muestra.

8. La técnica Van Der Pauw es la más específica para medir la resistividad en películas delgada.

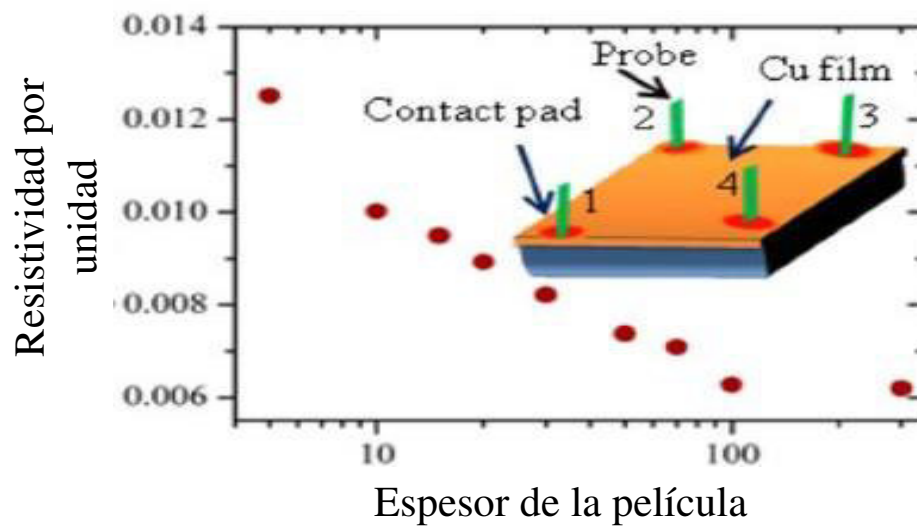


Fig. 7.5 Se muestra la resistividad por unidad de temperatura aumenta en función del espesor de la película

CAPITULO 8

Referencias Bibliográficas

[1]: Schnegraf, Klaus K (1988) *“Handbook of thin film, 1991 deposition processes and techniques “principles, methods, equipment and applications. Noyes publication, Mill Roael.*

[2]: Eckertova “Physics of thin films” Plenum Pres, 1986.

[3]: “Advanced Techniques for Surfaces Engineering” Editado por W. Gissler y H. A Jehn Kluwer Academic Publishers, 1992.

[4]: P. B. Barna, M. A, Adamik “Formation and Characterization of the structure of Surface coatings”, 1997

[5]: Teoría del estado sólido, traducido por Mg. Regulo A. Sabrera Alvarado, editorial Glow, 1993.

[6]: [PDF] Análisis de la introducción de la teoría de enlace y bandas. J. Solbes A. Vilches- Enseñanza dela ciencia: revista de investigación, 1991.

[7]: [PDF] Estructura cristalina del cobre, propiedades microscópicas, mecánicas y de procesamiento, 2006. Jaime Duque Jaramillo, Luis Eduardo Llano Sánchez, Hernando Villazon Amaris.

[8]: Química general. F.R. Fernández, JR Vásquez – 1964 – udec.cl

[9]: Ashcroft, N W and Mermin, N.D 1976 solid state physics.

[10]: Harald Ibach and Hans Luth. Solid State physics- An Introduction To principles of materials science Springer, fourth edition, 2009

[11]: Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc. eight, edition 2005.

[12]: Facultad de estudios superiores Cuautitlán, departamento de ingeniería, Laboratorio de tecnología de Materiales, lectura de ingeniería, Principios de Electrodeposición. Felipe Díaz del Castillo Rodríguez, 2008

[13]: [PDF] Etapas en el proceso de electrodeposición de un metal. Tesis.uson.mx/digital/tesis/docs./5662/capitulo.5.pdf

[14]: M. Gamboa, H. Reynel, M. Salazar, M. García, Introducción a la física electrónica, Instituto Politécnico.

[15]: S. O. Kasap. Principles of electronic materials and devices. Mc Graw – Hill, Thrid edition, 2006.

[16]: M. A. Green and Gunn M. W. Four point probe hall effect and resistivy measurements upon semiconductors.Solid –state.electronics.

[17]: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones, E. Nieto, J.F. Fernández, P. Duran y C. Moure

[18]: B.D. Cullity, Elements of XRay Diffraction. Addison Wesley 1976

[19]: Burshan, R. F. Handbook of deposition technologies for films and coating. vol, 2 .1994: Noyes Publications.

[20]: Mattox, D. M. physical Vapor deposition (PVD) process. Society of Vacuum coaters, Albuquerque, N. M, 1988.

[21]: Harsha, K.S.S., Principle of vapor deposition of thin film. Elsevier. Vol. 1. 2006

[22]: bdigital.unal.edu.co/2105/1/astridlorenagiraldobetancur.2009.pdf